



REC'D 01 NOV 2000

WIPO PCT

DE 00/03254 ~~XX~~
EJV

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 44 260.6

Anmeldetag: 15. September 1999

Anmelder/Inhaber: INSTITUT FÜR CHEMO- UND BIOSENSORIK
MÜNSTER eV, Münster, Westf/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur quantitativen
Gasanalyse

IPC: G 01 N 21/35

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wehner



Dipl.-Ing. J. Pfenning (-1994)
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (-1995)
Dr.-Ing. A. Butenschön, München
Dipl.-Ing. J. Bergmann*, Berlin
Dipl.-Phys. H. Nöth, München
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden
Dipl.-Phys. H. J. Kraus, München
*auch Rechtsanwalt

80336 München, Mozartstraße 17
Telefon: 089/530 93 36-38
Telefax: 089/53 22 29
e-mail: muc@pmp-patent.de

10707 Berlin, Kurfürstendamm 170
Telefon: 030/88 44 810
Telefax: 030/88136 89
e-mail: bln@pmp-patent.de

01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63
Telefon: 03 51/87 18 160
Telefax: 03 51/87 18 162

München,
15. September 1999
ICB0100/CH98

INSTITUT FÜR CHEMO- UND BIOSENSORIK
MÜNSTER E.V.
Mendelstr. 7
48149 Münster

Verfahren und Vorrichtung zur
quantitativen Gasanalyse

Verfahren und Vorrichtung zur quantitativen Gasanalyse

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Gasanalyse mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 4.

15 Es ist bekannt, zur Messung biologischer Aktivitäten Kohlendioxid als repräsentativen Parameter zu verwenden. Solche Messungen biologischer Aktivitäten werden beispielsweise zum Nachweis der Anwesenheit von Mikroorganismen in einer Probe, beispielsweise Blut, eingesetzt. Ebenfalls kann der biologische oder der chemische Sauerstoffbedarf (BOD, COD) auf diese Art und Weise bestimmt werden. Ein weiteres Anwendungsbeispiel der CO₂-Messung ist die Kompostierung von Kunststoffen, bei der die Kunststoffe mit Mikroorganismen und Nährlösung
20 versetzt werden. Eine Überwachung des Abbaufortschritts bei der Kompostierung wird durch die Änderung der gemessenen Kohlendioxidkonzentration über einen längeren Zeitraum von bis zu etwa 150 Tagen vorgenommen.

30 Unterschiedliche Verfahren zur Messung sind vorgeschlagen worden. Gemäß einer ersten Verfahrensweise wird eine Gasprobe aus einer Probenflasche entnommen. Anschließend wird die CO₂-Konzentration mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Diese Verfahrensweise ist jedoch sehr arbeitsintensiv, wobei Fehler bei der Über-
35

führung der Gasprobe in den Gaschromatographen auftreten können. Zusätzlich wird durch die Gasprobenentnahme die Atmosphäre über der Probe beeinflusst. Des weiteren muß nach jeder Probenentnahme die Entnahmespritze de-

5 kontaminiert und entsorgt werden.

Bei einer weiteren vorgeschlagenen Verfahrensweise wird eine Gasprobe aus der Probenflasche mit Hilfe eines geschlossenen Pumpensystems entnommen, das einen Gas-

10 analysator enthält. Hierbei wird die Atmosphäre der Probenflasche ebenfalls verändert. Bei der Untersuchung von mehreren Proben muß das geschlossene Pumpensystem nach jeder Messung in technisch aufwendiger Weise de-

kontaminiert werden.

15 Des weiteren ist es bekannt, das erzeugte CO_2 durch die Wandung der Probenflasche zu detektieren. Hierzu wird die Probenflasche in den Strahlengang einer Infrarot-Absorptionsmeßeinheit gebracht. Die CO_2 -Konzentration

20 wird durch die Abschwächung der Strahlung bei einer charakteristischen Wellenlänge, beispielsweise $4,24 \mu\text{m}$, bestimmt. Bei diesem Verfahren bestehen jedoch hohe Anforderungen an die Flaschenqualität hinsichtlich der Wanddicke und des Materials, woraus sich hohe Kosten

25 ergeben.

Zusätzlich kann das Meßergebnis durch auskondensierte Feuchtigkeit verfälscht werden. Durch Schütteln der Flaschen können die Flascheninnenwandungen verschmutzt

30 werden, was wiederum die Messung beeinträchtigt. Daher sind quantitative Messungen nur mit hohem technischen Aufwand und hohen Kosten möglich.

Schließlich ist in der EP 0 425 587 B1 zur Messung der

35 CO_2 -Konzentration vorgeschlagen worden, optische Senso-

ren, z. B. auf Basis von Fluorophoren, zu verwenden.
Die entsprechende sensitive Membran wird dabei in das
zu untersuchende Gefäß eingebracht, z. B. am Boden, der
Wandung oder in eine Meßkammer integriert, die mit Hil-
5 fe einer Kanüle durch Diffusion mit der Probenflasche
in Kontakt steht. Die optischen Eigenschaften der Mem-
bran werden von außen überwacht. Von Nachteil ist je-
doch, daß die optischen Eigenschaften des Sensors durch
andere Gase (NH_3 , Alkohole, ...) gestört werden können
10 und daß die Langzeitstabilität der Sensoren unzurei-
chend ist.

Mit den bekannten Verfahren sind somit dauerhafte und
störungsfreie quantitative Messungen von Gaskonzentra-
15 tionen in geschlossenen Behältern entweder nicht zuver-
lässig oder technisch nur sehr aufwendig durchführbar.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein
gattungsgemäßes Verfahren und eine Vorrichtung zum Aus-
20 führen des Verfahrens zu schaffen, so daß Gasanalysen
und insbesondere quantitative Messungen von Gaskonzen-
trationen dauerhaft, störungsfrei und kostengünstig
durchgeführt werden können.

25 Die Aufgabe wird bei dem oben angegebenen, gattungsge-
mäßem Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
mindestens eine Strahlungsquelle und mindestens eine
Detektoreinrichtung an der Meßkammer in definierter
Ausrichtung festgelegt werden und daß die von der

30 Strahlungsquelle ausgesandte Meßstrahlung zumindest
einmal durch die Meßkammer verläuft und nach Austritt
aus der Meßkammer von der Detektoreinrichtung detek-
tiert wird. Mit diesem Verfahren wird die zu messende
Probenatmosphäre aus dem eine Probe enthaltenden Pro-
35 bengefäß oder Probenbehältnis, die durch Diffusion in

die separate Meßkammer gelangt ist, von der Meßstrahlung in der Meßkammer zumindest einmal durchlaufen. Dabei ist weder eine Entnahme der Gasprobe selbst noch eine Meß- oder Detektiereinrichtung innerhalb der Meßkammer erforderlich.

Die Diffusionsverbindung erfolgt unter Abdichtung gegenüber der Umgebungsatmosphäre, so daß kurzzeitige wie auch kontinuierliche, länger andauernde Messungen ohne Störungen durch Feuchtigkeit oder Verschmutzungen zuverlässig möglich sind.

Die Herstellung der Diffusionsverbindung ist nicht auf ein bestimmtes Probengefäß beschränkt, vielmehr eignen sich viele Arten von unterschiedlichen Probengefäßen wie Probenflaschen und dergleichen und insbesondere Rollrandflaschen für eine Messung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Das Verfahren gestattet schließlich die Zuordnung unterschiedlicher Sensoreinrichtungen zu unterschiedlichen Meßadaptern und Meßkammern.

Zur Diffusion der Probenatmosphäre aus dem Probengefäß in die Meßkammer können eine Diffusionsleitung, eine Kanüle oder einfache Öffnungen, die in einem Meßkammerboden einer in einem Flaschenhals als Stopfen angebrachten Meßkammer ausgebildet sind, verwendet werden. Die Messung selbst wird nach Einstellung des Diffusionsgleichgewichts zwischen dem Gas in der Meßkammer und der Probenatmosphäre vorgenommen. Das Verfahren bietet auf diese Weise eine einfache und kostengünstige Möglichkeit, die Probenatmosphäre quantitativ zu analysieren. Aufwendige Pumpeinrichtungen und dergleichen, die zwar wiederholt verwendet werden könnten, jedoch nach

jedem Einsatz dekontaminiert werden müßten, sind nicht erforderlich.

Durch die vorzugsweise einmalige Verwendung des als
5 Massenartikel preiswert herstellbaren Meßadapters (Wegwerfartikel) wird eine Kreuzkontamination unterschiedlicher Proben ausgeschlossen.

Um der Auskondensation von Feuchtigkeit im Meßadapter
10 entgegenzuwirken, kann der Meßadapter mit einer erforderlichen Wärmemenge beheizt werden.

Zur Lösung der Aufgabe ist des weiteren vorgesehen, daß bei einer oben angegebenen, gattungsgemäßen Vorrichtung
15 erfindungsgemäß die Strahlungsquelle und die Detektoreinrichtung an der Meßkammer in definierter Ausrichtung festlegbar sind, daß die Meßkammer von zumindest einer für eine Meßstrahlung der Strahlungsquelle durchlässigen Abdeckung begrenzt ist, und daß die von der Strahlungsquelle ausgesandte Meßstrahlung nach Durchgang
20 durch die Meßkammer von der Detektoreinrichtung detektiert wird. Diese Vorrichtung erfordert in der Meßkammer keine Sensoren oder sonstigen Meßeinrichtungen, da außerhalb der Meßkammer eine Veränderung der Meßstrahlung nach ihrem Durchgang durch die Meßkammer festge-
25 stellt wird. Die definierte Anordnung der Strahlungsquelle und der Detektoreinrichtung an der Meßkammer sorgt hierbei für ein exaktes, reproduzierbares Meßergebnis, wobei es zweckmäßig ist, wenn die Meßkammer in
30 einem an dem Probengefäß anbringbaren Meßadapter enthalten ist. Mit der Vorrichtung ist es möglich, mittels eines einfachen, preiswerten Meßadapters einen Diffusionsanschluß an einem beliebigen Probengefäß zu schaffen, so daß die jeweilige Probenatmosphäre ohne Entnahme der Gasprobe aus dem Probengefäß in die Meßkammer
35

gelangen kann. In der Meßkammer wird die Probenatmosphäre von der Umgebungsatmosphäre abgetrennt bereitgehalten und kann von der separaten, außerhalb der Meßkammer angeordneten Sensoreinrichtung gemessen und
5 quantitativ analysiert werden.

Vorzugsweise sind die Strahlungsquelle und die Detektoreinrichtung in einem Sensorkopf angeordnet, der an den Meßadapter ankoppelbar ist. Durch den abnehmbaren
10 Sensorkopf können viele gleiche oder unterschiedliche Probengefäße bzw. Probenatmosphären mit nur einem Sensorkopf untersucht werden.

Der Meßadapter kann dauerhaft, z. B. mehrere Wochen, im
15 Diffusionskontakt mit dem Probengefäß bleiben, wobei die Messung mit einem Sensorkopf kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

Für die beliebige Kopplung ist es zweckmäßig, wenn der
20 Meßadapter einen Universalanschluß für unterschiedliche Probengefäße aufweist. Ein derartiger Meßadapter kann aufgrund seiner kostengünstigen Herstellung als Wegwerf-Meßadapter verwendet werden. Eine aufwendige Dekontaminierung der Meßeinrichtung entfällt somit.

25 Die Meßkammer kann unterschiedlich gestaltet und in unterschiedlichen Stellungen zu der Strahlungsquelle und der Detektoreinrichtung angeordnet sein. Beispielsweise enthält die Meßkammer eine erste strahlungsdurchlässige

30 Abdeckung oder Scheibe am Eintritt der Meßstrahlung in die Meßkammer und eine zweite strahlungsdurchlässige Abdeckung am Austritt der Meßstrahlung aus der Meßkammer. Die Meßstrahlung tritt durch die erste Scheibe in die Meßkammer ein und verläßt sie nach ihrer Durchquerung
35 durch die zweite Abdeckung in Richtung zur Detek-

toreinrichtung. Wenn die erste Abdeckung und die zweite Abdeckung an der Meßkammer sich in etwa gegenüberliegend angeordnet sind, kann die Meßstrahlung auf geradem Weg die Meßkammer durchqueren, wobei die Meßkammer insbesondere zwischen der Strahlungsquelle und der Detektoreinrichtung angeordnet sein kann. Andererseits kann die Meßstrahlung auch durch reflektierende Elemente von der Strahlungsquelle zur Meßkammer und von der Meßkammer zur Detektoreinrichtung gelenkt werden, so daß unterschiedliche Anordnungen der Strahlungsquelle und der Detektoreinrichtung gewählt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform ist die Meßkammer einerseits von der der Strahlungsquelle und der Detektoreinrichtung benachbarten durchlässigen Abdeckung und andererseits von einer die Meßstrahlung reflektierenden Meßkammerwand begrenzt, so daß die von der Strahlungsquelle ausgesandte Meßstrahlung nach Durchgang durch die Meßkammer zur Detektoreinrichtung reflektiert wird. Dabei können die Strahlungsquelle und die Detektoreinrichtung in dem Sensorkopf nebeneinander mit in etwa parallelem Meßstrahlaustritt aus der Strahlungsquelle und Meßstrahleingang in die Detektoreinrichtung angeordnet sein.

In einer bevorzugten Gestaltung öffnet sich die Meßkammer trichter- oder pyramidenförmig zu einem angekoppelten Sensorkopf und die Meßkammerwände reflektieren die Meßstrahlung. Hierbei ergibt sich eine doppelte Reflexion der Meßstrahlung an den gegenüberliegenden Trichterwänden.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung sieht vor, daß die reflektierende Meßkammerwand eine zur oberen Abdeckung parallele untere Reflexionsplatte mit Öffnungen

als Diffusionsverbindung ist. Hierbei können die Strahlungsquelle und die Detektoreinrichtung unter einem Winkel zueinander angeordnet sein, so daß die Meßstrahlung von der Reflexionsplatte direkt zu der Detektoreinrichtung gelenkt wird. Diese Gestaltung ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der Meßadapter als ein Stopfen für eine Probenflasche gebildet ist, der insbesondere in einen Flaschenhals der Probenflasche einsetzbar ist. Eine derartige Probenflasche ist z. B. eine genormte Rollrandflasche. Die Länge der Meßkammer kann hierbei vergleichsweise groß sein, so daß durch den langen Weg der Meßstrahlung durch die Meßkammer Gase mit niedrigem Absorptionskoeffizienten quantitativ überwacht werden können.

Eine Diffusionsverbindung kann bei den beschriebenen Meßkammern dadurch gebildet sei, daß die reflektierende Meßkammerwand oder Reflexionsplatte zumindest eine Öffnung aufweist, wobei der Öffnungsdurchmesser für die Zeitdauer zur Einstellung des Diffusionsgleichgewichts mitbestimmend ist.

Bei einer weiteren Ausgestaltung ist das Probengefäß bzw. die Probenflasche mit einem elastomeren Verschuß verschlossen und die Diffusionsverbindung des Meßadapters ist eine Kanüle zum Durchdringen des Verschlusses. Hierbei ist die Größe oder der Durchmesser der Meßkammer nicht von der Größe des Flaschenhalses abhängig bzw. beschränkt. Um das Gleichgewicht zwischen der Probenatmosphäre und der Gasatmosphäre in der Meßkammer in möglichst kurzer Zeit zu erreichen, ist es zweckmäßig, den Durchmesser der Kanüle möglichst groß, ihre Länge möglichst kurz und das Volumen der Meßkammer möglichst klein zu gestalten. Die optimierten Abmessungen werden durch die Kinetik der zu untersuchenden Probe bestimmt.

Bei der Verwendung von mindestens zwei Strahlungsquellen kann die eine Quelle als Referenz zum Ausgleich der Alterung der anderen Strahlungsquellen herangezogen werden, da sie nicht so häufig betrieben wird und somit die Alterung vernachlässigbar ist. Dies ist prinzipbedingt bei jeder Gaskonzentration möglich.

Wenn die Sensoreinrichtung zumindest zwei Strahlungsquellen aufweist, kann bei Ausfall der einen Strahlungsquelle der Meßvorgang nach einer z. B. automatischen Umschaltung auf die zweite Strahlungsquelle im wesentlichen unterbrechungsfrei fortgeführt werden.

Des weiteren kann die Sensoreinrichtung zumindest zwei Detektoreinrichtungen aufweisen, so daß gleichzeitig eine Referenzmessung durchgeführt werden kann. Die Strahlungsquelle bestrahlt im gleichen Maße (gleicher Lichtweg) beide Detektoren, wobei der eine Detektor bei Vorhandensein der zu messenden Gaskonzentration ein Signal liefert, während der andere Detektor nur als Referenz dient und somit kein Signal liefert.

Der Meßadapter und der Sensorkopf, die als separate Bauteile der erfindungsgemäßen Vorrichtung ausgebildet sind, werden zweckmäßigerweise zur Durchführung einer Messung über ihre Gehäuse bzw. eine integrierte Positioniereinheit in eine definierte Position zueinander gebracht und anschließend mittels einer Koppereinrichtung

tung mechanisch stabil miteinander verbunden. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die Koppereinrichtung im wesentlichen am Sensorkopf vorgesehen ist, da in diesem Fall der Meßadapter einfacher aufgebaut und kostengünstiger herstellbar ist. Die Koppereinrichtung kann auch aus-

schließlich am Sensorkopf angeordnet sein oder kann ein eigenes Bauteil sein.

Als Strahlungsquelle können ein breitbandiger thermischer Strahler, LEDs (light emitting diodes), Diodenlaser und insbesondere Infrarotstrahler oder UV-Lichtstrahler vorgesehen sein.

Die strahlungsdurchlässige Abdeckung oder Scheibe kann aus Kalk-Soda-Glas, Borsilikatglas, Quarzglas, Silizium oder Saphir, Calciumfluorid (CaF_2), Bariumfluorid (BaF_2), Germanium (Ge) oder Zinkselenid (ZnSe) bestehen.

Für eine Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten können Sensorköpfe, die mit unterschiedlichen Sensoreinrichtungen ausgestattet sind, zum Ankoppeln an den oder die Meßadapter vorgesehen sein. Die Gaskonzentrationsmessung durch eine Sensoreinrichtung in der Meßkammer wird vorzugsweise mittels gasspezifischer Absorption elektromagnetischer Strahlung vorgenommen. Hierbei ist der Meßadapter derart ausgebildet, daß die vom Sensorkopf ausgestrahlte elektromagnetische Strahlung in der Meßkammer mit der eindiffundierten Probenatmosphäre in Wechselwirkung tritt und anschließend vom Sensorkopf detektiert werden kann.

Durch die definierte Positionierung des Sensorkopfes zum Meßadapter und durch die mechanisch stabile Kopplung der beiden Bauteile ist keine Nachkalibrierung vor jeder Messung nötig. Zusätzlich ist durch die einfache und massenproduzierbare Form des Meßadapters, z. B. als Kunststoffspritzteil, nach einer einmaligen Typenkalibrierung des Sensorkopfes mit einem Meßadapter keine weitere Kalibrierung für baugleiche Meßadapter notwendig.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

- 5
- Fig. 1 in einer Seitenansicht im Schnitt und in schematischer Darstellung eine erfindungsgemäße Vorrichtung auf einer Probenflasche;
- 10 Fig. 2 in einer Schnittansicht ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung;
- Fig. 3 in einer Schnittansicht entlang der Ebene A-A in Fig. 2 den Meßadapter der Vorrichtung;
- 15 Fig. 4 in einer Schnittansicht entlang der Ebene A-A in Fig. 2 eine weitere Ausführungsform des Meßadapters der Vorrichtung;
- 20 Fig. 5 in einer Schnittansicht ein weiteres Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung;
- Fig. 6 in einer Schnittansicht entlang der Ebene B-B in Fig. 5 den Meßadapter der Vorrichtung;
- 25 Fig. 7 in einer Draufsicht die Vorrichtung mit einer Koppeleinrichtung;
-
- 30 Fig. 8 in einer Schnittansicht ein weiteres Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung;
- Fig. 9 in einer Schnittansicht den Meßadapter der Vorrichtung;
- 35

- Fig. 10 in einer oberen Draufsicht ein Ausführungs-
beispiel des Meßadapters der Vorrichtung;
- 5 Fig. 11 in einer oberen Draufsicht ein weiteres Aus-
führungsbeispiel des Meßadapters der Vorrich-
tung;
- 10 Fig. 12 in einer Schnittansicht den Meßadapter mit
einer Dichtung;
- Fig. 13 in einer Unteransicht ein Ausführungsbeispiel
des Sensorkopfs der Vorrichtung;
- 15 Fig. 14 in einer Unteransicht ein weiteres Ausfüh-
rungsbeispiel des Sensorkopfs der Vorrich-
tung; und
- 20 Fig. 15 in einer Unteransicht ein weiteres Ausfüh-
rungsbeispiel des Sensorkopfs der Vorrich-
tung.

Eine zu untersuchende feste, halbfeste, flüssige oder
gasförmige Probe 1 befindet sich in einer Probenflasche
25 2, die mit einem elastomeren Verschuß, z. B. einem
Septum 10, und einer am Flaschenhals 21 angebrachten
Bördelkappe 11 fest verschlossen ist. Innerhalb der
Probenflasche 2 bildet sich über der Probe 1 eine Pro-
benatmosphäre 3.

30

Ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vor-
richtung zur quantitativen Gasanalyse enthält einen
Meßadapter 4 und einen Sensorkopf 5, der durch ein fle-
xibles Kabel 6 mit einer elektronischen Meß- und Steue-
35 rungsvorrichtung 7 verbunden ist. Der Meßadapter 4

weist ein Gehäuse 8, mit dem er auf der Probenflasche 2 fixierbar ist, sowie eine in dem Gehäuse 8 ausgebildete Meßkammer 9 und eine mit der Meßkammer 9 verbundene Kanüle 20 auf. Beim Anbringen des Meßadapters 4 an der Probenflasche 2 stellt die Kanüle 20 nach dem Durchstechen des Septums 10 eine Verbindung zwischen dem Inneren der Probenflasche 2 und der Meßkammer 9 her, so daß die Probenatmosphäre 3 mittels Diffusion in die Meßkammer 9 gelangen kann. Die Gasatmosphäre innerhalb der Meßkammer 9 befindet sich dadurch in einem Diffusionsgleichgewicht mit der Probenatmosphäre 3 in der Probenflasche 2. Die für die Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Zeit τ wird im wesentlichen durch die Länge und die Querschnittsfläche der Kanüle 20 und dem Volumen der Meßkammer 9 bestimmt. Damit die zeitliche Erfassung der Veränderung der Probenzusammensetzung gewährleistet ist, muß die Zeit τ kleiner sein als die zeitlichen Änderungen der Probenzusammensetzung. Diese Bedingung wird bei der konstruktiven Auslegung der Kanüle 20 und der Meßkammer 9 berücksichtigt.

Die Messung der Gaskonzentration in der Meßkammer 9 erfolgt mit Hilfe des Sensorkopfes 5, der eine Koppelleinrichtung 14 wie z. B. eine in Fig. 1 dargestellte Schraubverbindung besitzt, die eine feste Verbindung zwischen dem Sensorkopf 5 und dem Meßadapter 4 gewährleistet. Der Sensorkopf 5 enthält ein Gehäuse 12 mit einer Sensoreinrichtung 13, die der Meßkammer 9 zugeordnet ist und eine kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche berührungslose Messung und Überwachung der Konzentration und Zusammensetzung der Gasatmosphäre in der Meßkammer 9 ermöglicht, woraus Schlußfolgerungen über die Eigenschaften der Probe 1 in der Probenflasche 2 gezogen werden können.

Fig. 2 stellt eine Ausführungsform der Meßkammer 9 und der Sensoreinrichtung 13 der erfindungsgemäßen Vorrichtung dar. Die Sensoreinrichtung 13 enthält eine Strahlungsquelle 16 zum Erzeugen elektromagnetischer Strahlung im relevanten spektralen Bereich und eine Detektoreinrichtung 17 zum Detektieren der Reststrahlung nach dem Durchgang durch die Meßkammer 9. Die Strahlungsquelle 16 und die Detektoreinrichtung 17 sind derart aufgebaut, daß vorzugsweise nur die selektive wellenlängenspezifische Abschwächung der Strahlungsintensität durch die Wechselwirkung mit den zu detektierenden Gasmolekülen in der Meßkammer 9 gemessen wird. Dafür kann z. B. in der Meßstrahlungs- oder Meßlichtstrecke (schematisch als Meßstrahlung oder Strahlungsweg 24 dargestellt) zwischen der Strahlungsquelle 16 und der Detektoreinrichtung 17 ein wellenlängenselektierendes Element, z. B. ein optisches Filter, angeordnet sein.

Die Meßkammer 9 ist auf ihrer der Detektoreinrichtung 17 zugewandten Oberseite mit einem für die Meßstrahlung durchlässigen Fenster, insbesondere optischen Fenster 15 abgedeckt, das am Gehäuse 8 mit einer Dichtung 18, die auch ein Klebstoff sein kann, gasdicht abgedichtet bzw. festgelegt ist. Das optische Fenster 15 besteht aus einem Material, das im relevanten spektralen Bereich transparent ist. Das Fenster 15 kann z. B. aus einem Stück monokristallinen Silizium bestehen und kann auch eine Antireflexionsschicht aufweisen. Die inneren Wandungen 22 der Meßkammer 9 sind derart geformt und bearbeitet, daß eine Reflexion und Weiterführung der von der Strahlungsquelle 16 ausgestrahlten Strahlung zur Detektoreinrichtung 17 gewährleistet ist. So können die reflektierenden Wandungen 22 der Meßkammer 9 unter einem Winkel von 45° zur Richtung der ausgesendeten und

reflektierten Strahlung 24 angeordnet sein, wie in Fig. 2 dargestellt ist.

Durch definierte Kontaktflächen zwischen dem Meßadapter 4 und dem Sensorkopf 5, die z. B. als einander zugeordnete umlaufende Absätze 23 gebildet sind, wird eine lösbare und dennoch mechanisch feste, stabile und reproduzierbare Ausrichtung und Positionierung des Sensorkopfs 5 am Meßadapter 4 und somit der Sensoreinrichtung 13 an der Meßkammer 9 erzielt. Die aus einer hochwertigen mechanischen Verarbeitung der kontaktierenden Flächen resultierende Präzision dieser Ankopplung gewährleistet quantitative Gaskonzentrationsmessungen in der Meßkammer 9 auch nach einer mehrmaligen An-/Abkopplung des Sensorkopfs 5 an dem Meßadapter 4.

Fig. 3 zeigt den Meßadapter 4 gemäß Fig. 2 mit einer kegel- oder trichterförmigen Meßkammer 9, bei der der Kegelwinkel der Wandungen 22 90° beträgt und die von einem runden Fenster 15 abgedeckt ist.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des Meßadapters 4 gemäß Fig. 2 mit einer in Draufsicht an der Oberseite rechteckigen Meßkammer 9 mit zwei die einfallende Strahlung 24 zur Detektoreinrichtung 17 reflektierende ebene Wandungen 22 keilförmig unter einem Keilwinkel von 90° zueinander stehen. Die Meßkammer 9 wird von einem rechteckigen Fenster 15 abgedeckt.

Bei der in Fig. 5 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die Strahlungsquelle 16 der Sensoreinrichtung 13 und die Detektoreinrichtung 17 auf einer optischen Achse 25 voneinander beabstandet und sich gegenüberliegend angeordnet. Die Meßkammer 9 ist rohrförmig gebildet und von zwei sich gegenüberlie-

genden optischen Fenstern 15 gasdicht abgedeckt. Wenn der Sensorkopf 5 auf dem Meßadapter 4 angeordnet ist, ist die Meßkammer 9 zwischen der Strahlungsquelle 16 und der Detektoreinrichtung 17 angeordnet und entlang der optischen Achse 25 ausgerichtet.

Fig. 6 zeigt das Gehäuse 8 des Meßadapters 4 gemäß Fig. 5 mit der rohrförmigen Meßkammer 9 und den beiden Fenstern 15.

10

Fig. 7 zeigt ein Ausführungsbeispiel der Koppereinrichtung 14 als Verschlußteil, das am Gehäuse 12 des Sensorkopfes 5 verschwenkbar gelagert ist und mit einer Ausnehmung 19 an einem Zapfen 26 am Gehäuse 8 des Meßadapters 4 verriegelbar ist, um den Sensorkopf 5 am Meßadapter 4 in definierter Position verriegelt zu halten.

Das Material der verwendeten Fenster 15 ist derart beschaffen, daß die elektromagnetische Strahlung durch die Fenster 15 hindurch auf die Detektoreinrichtung 17 fallen kann. Bis zu einem Wellenlängenbereich von ca. 5 μm eignet sich Kalk-Soda-Glas sowie Borsilikatglas und bis ca. 2,5 μm auch Quarzglas. Für höhere Wellenlängenbereiche kann Silizium oder Saphir (bis 6,7 μm) als Fenster- oder Scheibenmaterial verwendet werden. Des weiteren kann auch Calciumfluorid (CaF_2), Bariumfluorid (BaF_2), Germanium (Ge) oder Zinkselenid (ZnSe) verwendet werden. Auch kann der optische Filter als Fenstermaterial verwendet werden. Zusätzlich können die verwendeten Fenster mit einer Antireflexionsschicht versehen werden.

30

Durch die Länge des Strahlungsweges 24 bzw. des Lichtweges des Lichtstrahls in der Meßkammer 9 kann zusätz-

35

lich der Konzentrationsbereich des zu detektierenden Gases vorgegeben werden. So kann bei der quantitativen Messung geringer Gaskonzentrationen eine Meßkammer verwendet werden, in der durch Mehrfachreflexionen der Lichtweg verlängert wird. Hierfür eignen sich eine
5 Vielzahl unterschiedlicher Anordnungen.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist in den Fig. 8 bis 10 dargestellt. Der Meßadapter 4 ist in der
10 Art eines Stopfens für den Probenbehälter 2, der z. B. eine Rollrandflasche ist (siehe Fig. 8), gebildet. Die Meßkammer 9 ist im Querschnitt beispielsweise zylindrisch oder rechteckig und ist in dem Flaschenhals 21 der Rollrandflasche angeordnet. Die Unterseite der Meß-
15 kammer 9, die in den Flaschenhals 21 hineinreicht, ist mit einer die Meßstrahlung reflektierenden Abdeckung oder Platte 29 verschlossen, in der eine oder mehrere Öffnungen 33 randseitig ausgebildet sind, die eine Diffusionsverbindung 33 bilden und durch die das zu detek-
20 tierende Gas aus der Probenflasche 2 in die Meßkammer 9 gelangen kann.

An der Oberseite des Meßadapters 4 ist die Meßkammer 9 mit einer die Meßstrahlung durchlässigen Abdeckung wie
25 z. B. einem optischen Fenster 15 abgedeckt, das daran mit einer Dichtung oder mit einem Klebstoff 18 befestigt und abgedichtet ist. Beim Anbringen des Meßadapters 4 an der Probenflasche 2 wird auf den Flaschenhals 21 eine Dichtung gelegt 28, auf der ein Flansch des
30 Meßadapters 4 aufgesetzt wird. Eine Bördelkappe 11 umfaßt den Flaschenhals 21 und ist sowohl am Unterrand des Flaschenhales wie auch an der Flanschoberseite durch Bördeln festgelegt.

Der Sensorkopf 5 enthält ein in etwa topfförmiges Gehäuse 12 zum Aufsetzen auf den Flaschenhals 21. Der Innendurchmesser der Gehäusewand ist derart an die Bördelkappe 11 angepaßt, daß sie eine Führung für den Sensorkopf 5 bietet. Im Inneren des Gehäuses 12 ist die Sensoreinrichtung 13 mit einer Strahlungsquelle 16 zum Erzeugen von elektromagnetischer Meßstrahlung und mit einer Detektoreinrichtung 17 zum Empfangen der Meßstrahlung aufgenommen. Ein flexibles Kabel 6 verbindet die Sensoreinrichtung 13 mit einer elektronischen Meß- und Steuerungsvorrichtung 7 entsprechend dem vorangegangenen Beispiel. Die Strahlungsquelle 16 und die Detektoreinrichtung 17 sind unter einem Winkel α derart zueinander angeordnet, daß die von der Strahlungsquelle 16 ausgesandte Meßstrahlung von der reflektierenden Platte 29 zu der Detektoreinrichtung 17 gemäß dem schematisch dargestellten Strahlungsweg 24 reflektiert wird. Wenn die Meßkammer 9, wie in Fig. 2-4 dargestellt ist, kegelförmig oder trichterförmig ausgeführt ist, wird der Winkel α zwischen der Detektoreinrichtung 17 und der Strahlungsquelle 16 null Grad. Die Sensoreinrichtung 13 weist einen hervorstehenden Zapfen 31 auf, der in eine zugeordnete Aussparung 30 in dem Meßadapter 4 eingreift und somit eine exakte Positionierung der Sensoreinrichtung am Meßadapter 4 ermöglicht. Die Bördelkappe 11 weist im Bereich der Aussparung 30 ebenfalls eine Öffnung auf. Ein Arretiermechanismus 32 ist an der Gehäuseinnenwand integriert, der zum Festlegen des Sensorkopfes 5 an dem Meßadapter 4 unter den Flaschenhalsrand greift. Durch die kurzen Diffusionsstrecken, deren Länge von der Dicke der Platte festgelegt ist und z. B. 0,5 mm beträgt, kann die Probenatmosphäre 3 aus der Probenflasche 2 schnell in die Meßkammer 9 diffundieren, so daß auch schnelle kinetische Vorgänge überwacht werden können. Der Meßadapter 4 kann eine

Meßkammer 9 mit einer großen Länge, d. h. mit einem großen Abstand zwischen der optischen Scheibe 15 und der reflektierenden Platte 29, gebildet sein. Durch den langen Weg der Meßstrahlung 24 durch die Meßkammer 9
5 können Gase mit niedrigem Absorptionskoeffizienten quantitativ überwacht werden.

Der Meßadapter 9 ist ein einfach und kostengünstig herstellbares Spritzgußteil mit einem aufgeklebten optischen Fenster, das beispielsweise aus Silizium besteht,
10 welches mit einer Antireflexionsschicht versehen werden kann.

Ist die Meßkammer 9 in dem Meßadapter 4, der als Stopfen ausgearbeitet ist, rund statt kanalförmig gestaltet, so wird keinerlei Positionierungsvorrichtung benötigt, da alle Teile symmetrisch zueinander angeordnet sind (Fig. 11).

Der Meßadapter 9 kann direkt in eine Gummidichtung 34 integriert werden, die ihn z. B. am Umfang hülsenartig umgibt oder die eine aufgebrachte Beschichtung mit Dichtungswirkung ist, so daß eine zusätzliche Anbringung einer Dichtung entfällt (Fig. 12).

25 Die in Fig. 13 in einer Unteransicht dargestellte Sensoreinrichtung 13 enthält einen Detektor 17 und eine Strahlungsquelle 16.

30 In Fig. 14 sind in die Sensoreinrichtung 13 ein Detektor 17 und zwei Strahlungsquellen 16 und 16' integriert. Hier wird eine Strahlungsquelle 16 als Meßquelle benutzt und die andere Strahlungsquelle 16' in bestimmten Zeitintervallen als Referenzquelle zum Ausgleich der Alterung der Meßquelle herangezogen. Die
35

Strahlungsquellen 16 und 16' sind symmetrisch zum Detektor 17 angeordnet, so daß bei beiden Strahlungsquellen 16 und 16' der gleiche Lichtweg zum Detektor 17 gegeben ist.

5

Die Sensoreinrichtung 13 kann ebenfalls zwei Detektoren 17 und 17' und eine Strahlungsquelle 16 beinhalten (Fig. 15). Dabei wird der eine Detektor zur Messung der relevanten Gaskonzentration und der andere Detektor als Referenz herangezogen.

Bei den beschriebenen Ausführungsbeispielen kann durch die Auswahl des oder der Strahlungsempfänger bzw. Detektoreinrichtungen 17 und einer oder mehrerer Strahlungsquellen 16 die selektive, quantitative Detektion eines bestimmten Gases oder auch mehrerer Gase erreicht werden. Die Selektivität der Strahlungsempfänger kann durch die Wahl bestimmter Interferenzfilter gewährleistet werden. Die Interferenzfilter können beispielsweise nur bei bestimmten Wellenlängen lichtdurchlässig sein wie z. B. bei 4,24 μm für Kohlendioxid (CO_2), bei 3,4 μm für Kohlenwasserstoffe, bei 5,3 μm für NO , bei 10,9 μm für Freon usw.. Die Interferenzfilter können auch vor einer oder vor mehreren Strahlungsquellen angeordnet sein. Als Strahlungsquellen können z. B. breitbandige thermische Strahler, LEDs (light emitting diodes), Diodenlaser, Infrarotstrahler oder UV-Lichtstrahler verwendet werden.

Die Vorrichtung kann auch verwendet werden, um eine innere Atmosphäre eines Systems von außen zu überwachen. Dabei spielt es keine Rolle, ob das System ein geschlossener Kreislauf oder z. B. ein Rohr ist, durch das ein Gas strömt.

Verfahren und Vorrichtung zur quantitativen Gasanalyse

5

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur quantitativen Gasanalyse, bei dem
mittels einer Sensoreinrichtung die Gasanalyse ei-
ner Probenatmosphäre durchgeführt wird, indem eine
Diffusionsverbindung zwischen der in einem ge-
schlossenen Probengefäß enthaltenen Probenatmo-
15 sphäre und einer Meßkammer hergestellt wird und
mit der Sensoreinrichtung die Gasanalyse der in
die Meßkammer diffundierten Probenatmosphäre
durchgeführt wird,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die mindestens eine Strahlungsquelle (16) und
die mindestens eine Detektoreinrichtung (17) an
der Meßkammer (9) in definierter Ausrichtung fest-
gelegt werden und daß die von der Strahlungsquelle
(16) ausgesandte Meßstrahlung (24) zumindest ein-
25 mal durch die Meßkammer (9) verläuft und nach Aus-
tritt aus der Meßkammer (9) von der Detektorein-
richtung (17) detektiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
30 dadurch gekennzeichnet, daß ein die Meßkammer (9)
enthaltender und von der Sensoreinrichtung (13,
16, 17) trennbarer Meßadapter (4) beheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
35 dadurch gekennzeichnet, daß jeweils ein die Meß-

kammer (9) enthaltender Meßadapter (4) für die Messung einer Probenatmosphäre verwendet wird.

4. Vorrichtung zur quantitativen Gasanalyse einer in
5 einem geschlossenen Probengefäß enthaltenen Probenatmosphäre,
wobei die Vorrichtung eine an dem Probengefäß anbringbare Meßkammer, die über eine Diffusionsverbindung mit dem Probengefäß in Verbindung steht,
10 und eine Strahlungsquelle und eine Detektoreinrichtung enthaltende Sensoreinrichtung zum Durchführen der Gasanalyse der in die Meßkammer diffundierten Probenatmosphäre aufweist,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Strahlungsquelle (16) und die Detektoreinrichtung (17) an der Meßkammer (9) in definierter Ausrichtung festlegbar sind,
daß die Meßkammer (9) von zumindest einer für eine Meßstrahlung (24) der Strahlungsquelle (16) durchlässigen Abdeckung (15) begrenzt ist, und
20 daß die von der Strahlungsquelle (16) ausgesandte Meßstrahlung (24) nach Durchgang durch die Meßkammer (9) von der Detektoreinrichtung (17) detektiert wird.
- 25 5. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (9) in einem an dem Probengefäß (2) anbringbaren Meßadapter (4) enthalten ist.

30

6. Vorrichtung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß der Meßadapter (4) einen Universalanschluß für unterschiedliche Probengefäße (2) aufweist.

35

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsquelle
(16) und die Detektoreinrichtung (17) in einem
Sensorkopf (5) angeordnet sind, der an den Meß-
adapter (4) ankoppelbar ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (9) eine
erste strahlungsdurchlässige Abdeckung (15) am
Eintritt der Meßstrahlung (24) in die Meßkammer
(9) und eine zweite strahlungsdurchlässige Abdek-
kung (15) am Austritt der Meßstrahlung (24) aus
der Meßkammer (9) aufweist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die erste Abdeckung
(15) und die zweite Abdeckung (15) an der Meßkam-
mer (9) sich in etwa gegenüberliegend angeordnet
sind.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (9) zwei
in etwa gegenüberliegende strahlungsdurchlässige
Abdeckungen (15) aufweist und zwischen der Strah-
lungsquelle (16) und der Detektoreinrichtung (17)
angeordnet ist.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (9) ei-
nerseits von der der Strahlungsquelle (16) und der
Detektoreinrichtung (17) benachbarten durchlässi-
gen Abdeckung (15) und andererseits von einer die
Meßstrahlung (24) reflektierenden Meßkammerwand
(22; 29) begrenzt ist, so daß die von der Strah-
lungsquelle (16) ausgesandte Meßstrahlung (24)

nach Durchgang durch die Meßkammer (9) zur Detektoreinrichtung (17) reflektiert wird.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11,
5 dadurch gekennzeichnet, daß die reflektierende Meßkammerwand (22; 29) zumindest eine Öffnung (20; 33) als Diffusionsverbindung aufweist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12,
10 dadurch gekennzeichnet, daß sich die Meßkammer (9) trichter- oder pyramidenförmig zu einem angekoppelten Sensorkopf (5) öffnet und die Meßkammerwände (22) die Meßstrahlung (24) reflektieren.
14. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12,
15 dadurch gekennzeichnet, daß die reflektierenden Meßkammerwand (29) eine zur Abdeckung (15) parallele Reflexionsplatte (29) mit Öffnungen (33) als Diffusionsverbindung ist.
- 20 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßadapter (4) als ein Stopfen für eine Probenflasche (2) gebildet ist, der insbesondere in einen Flaschenhals (21)
25 der Probenflasche (2) einsetzbar ist.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Probengefäß bzw. die Probenflasche (2) mit einem elastomeren Ver-
30 schluß (10) verschlossen ist und daß die Diffusionsverbindung des Meßadapters (4) eine Kanüle (20) zum Durchdringen des Verschlusses (10) ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 16,
35 dadurch gekennzeichnet, daß die Sensoreinrichtung

(13) zumindest zwei Strahlungsquellen (16) aufweist.

- 5 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Sensoreinrichtung (13) zumindest zwei Detektoreinrichtungen (17) aufweist.
- 10 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine Koppereinrichtung (14, 23; 32) für eine Koppelung des Sensorkopfes (5) mit einem jeweiligen Meßadapter (4) vorgesehen ist.
- 15 20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen der Sensorkopf (5) die Koppereinrichtung (14, 23) aufweist.
- 20 21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung (23; 30, 31) für eine definierte Zuordnung zwischen dem Sensorkopf (5) und dem Meßadapter (9) vorgesehen ist.
- 25 22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß an den oder die Meßadapter (4) Sensorköpfe (5) mit unterschiedlichen Sensoreinrichtungen (16, 17) ankoppelbar sind.
- 30 23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlungsquelle (16) ein breitbandiger thermischer Strahler, LEDs (light emitting diodes), Diodenlaser, Infrarotstrahler oder UV-Lichtstrahler vorgesehen sind.
- 35

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsdurch-
lässige Abdeckung oder Scheibe (15) aus Kalk-Soda-
5 Glas, Borsilikatglas, Quarzglas, Silizium oder Sa-
phir, Calciumfluorid (CaF_2), Bariumfluorid (BaF_2),
Germanium (Ge) oder Zinkselenid (ZnSe) besteht.

10

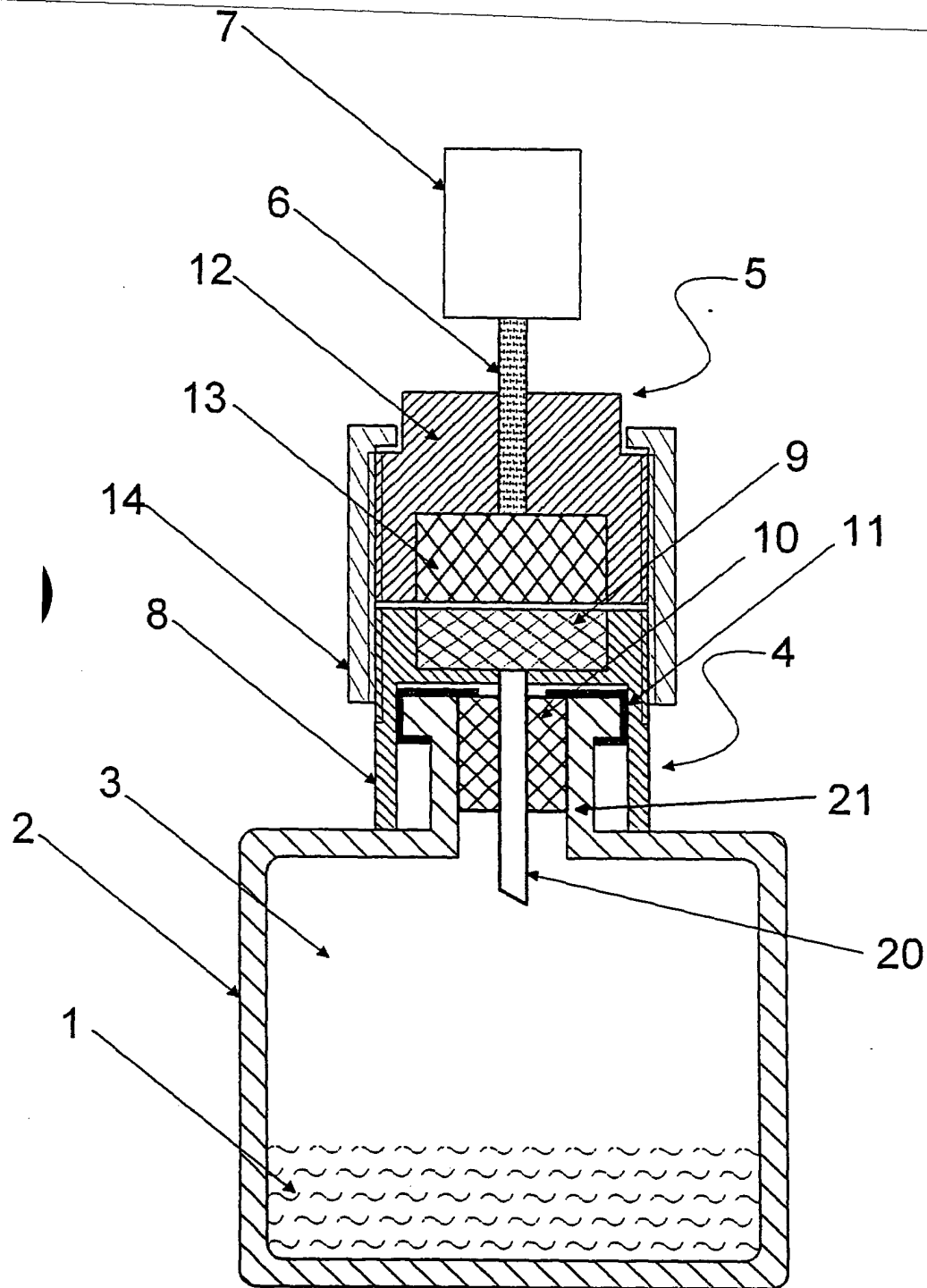


Fig. 1

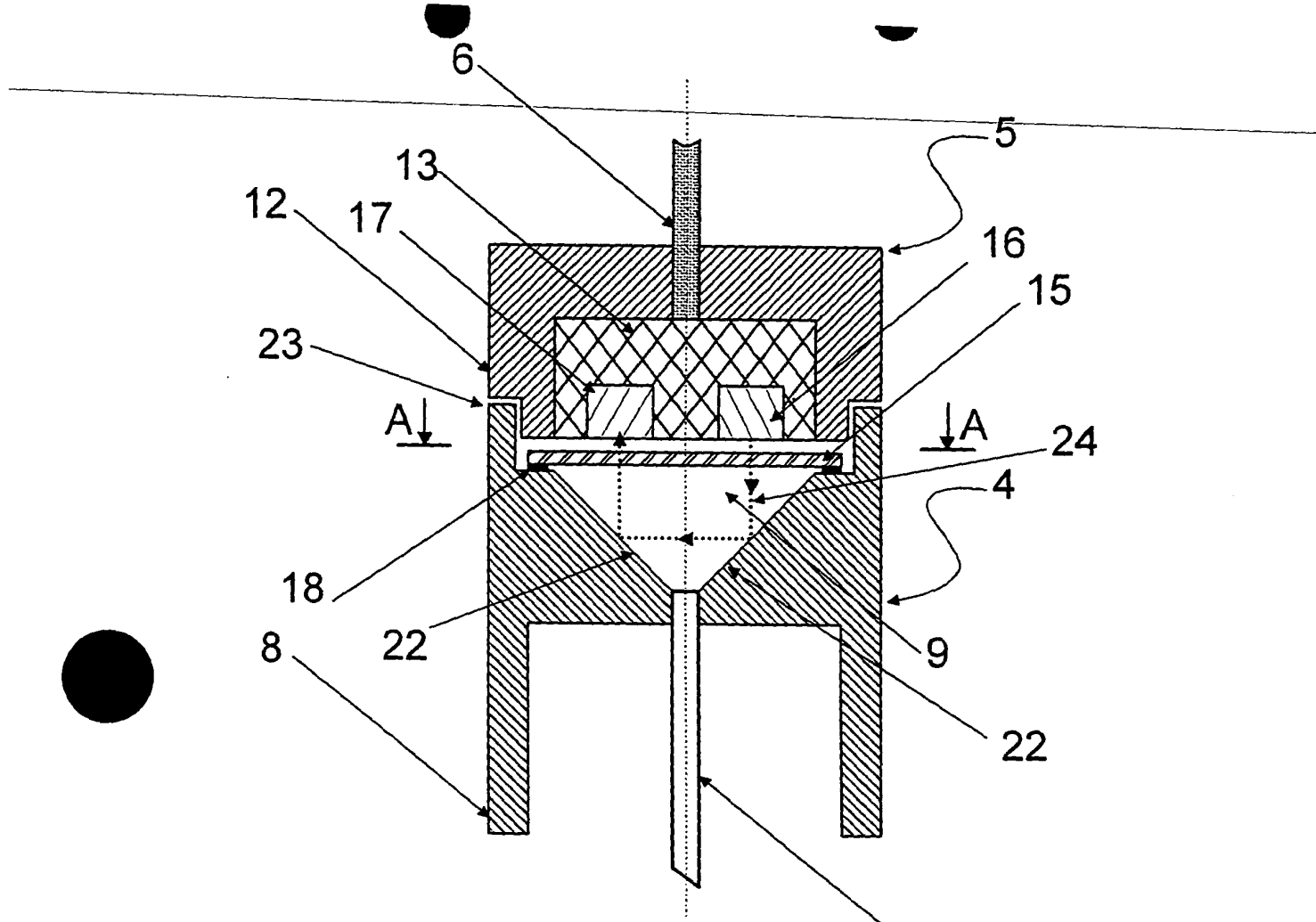


Fig. 2

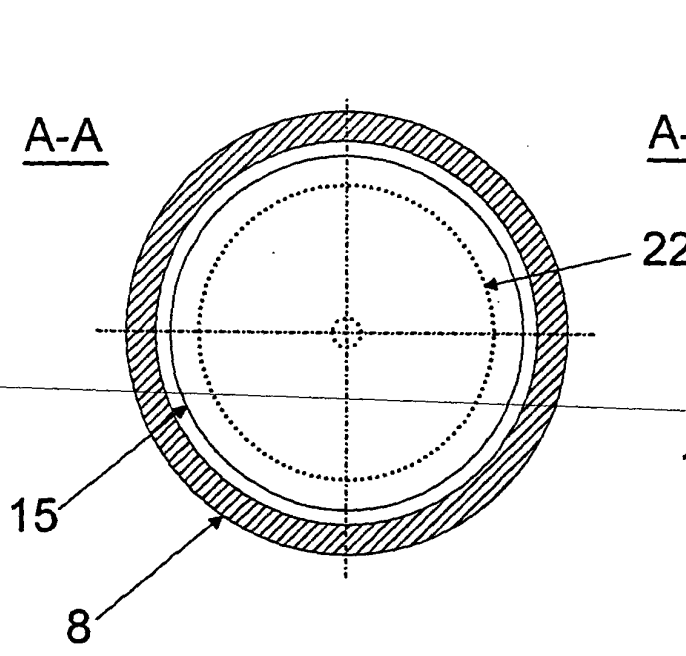


Fig. 3

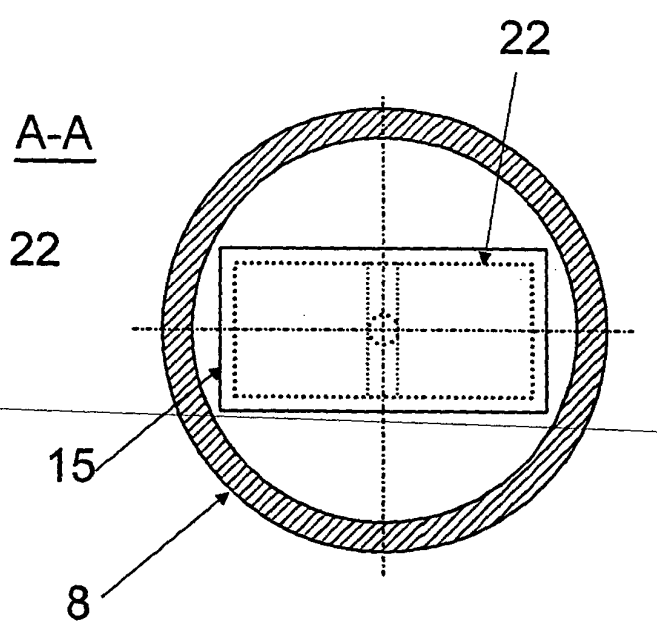
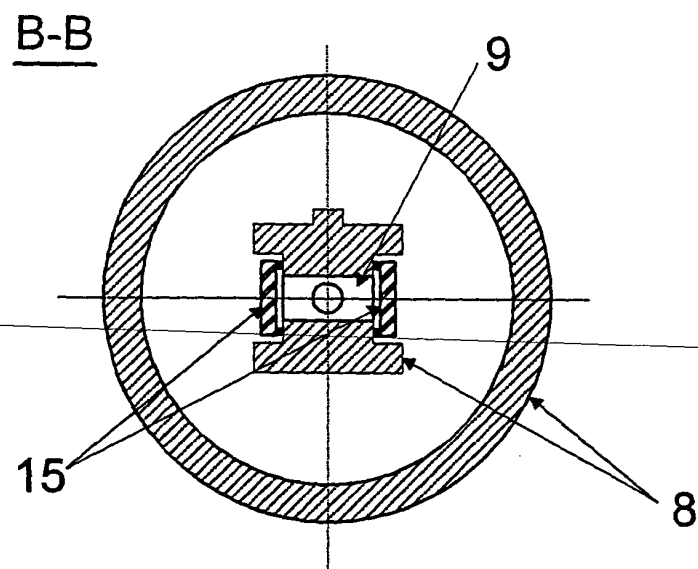
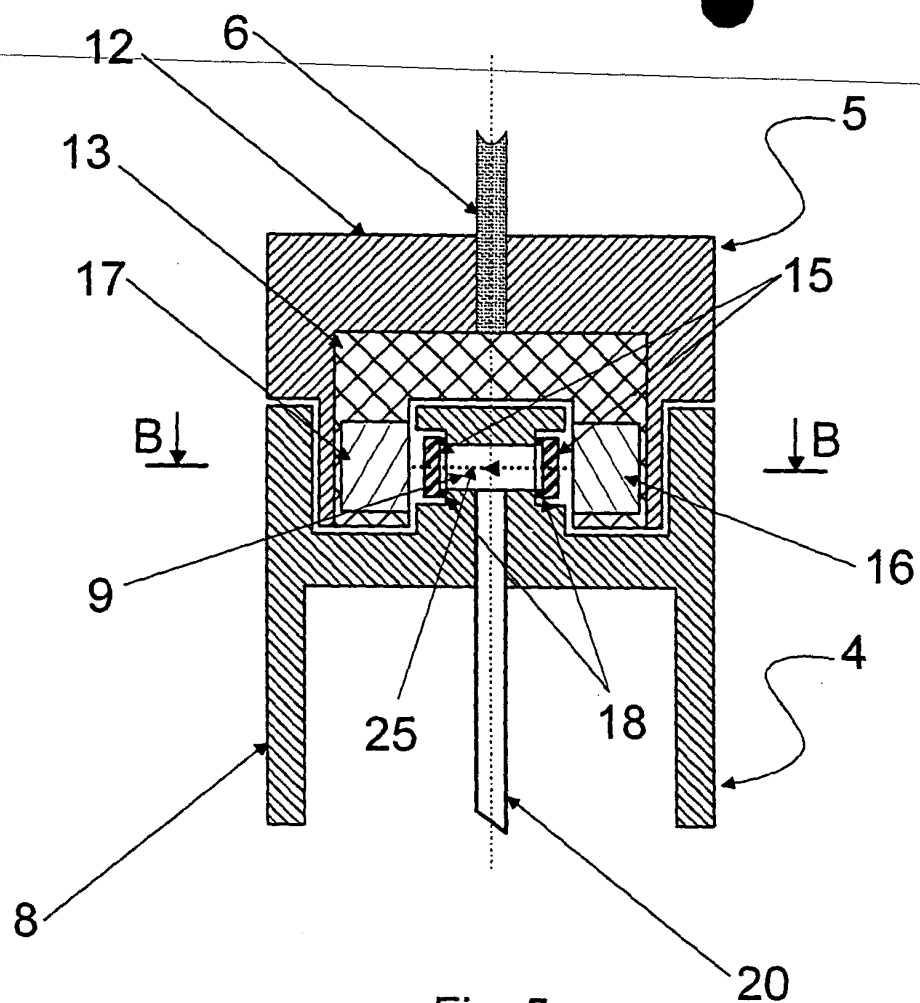


Fig. 4



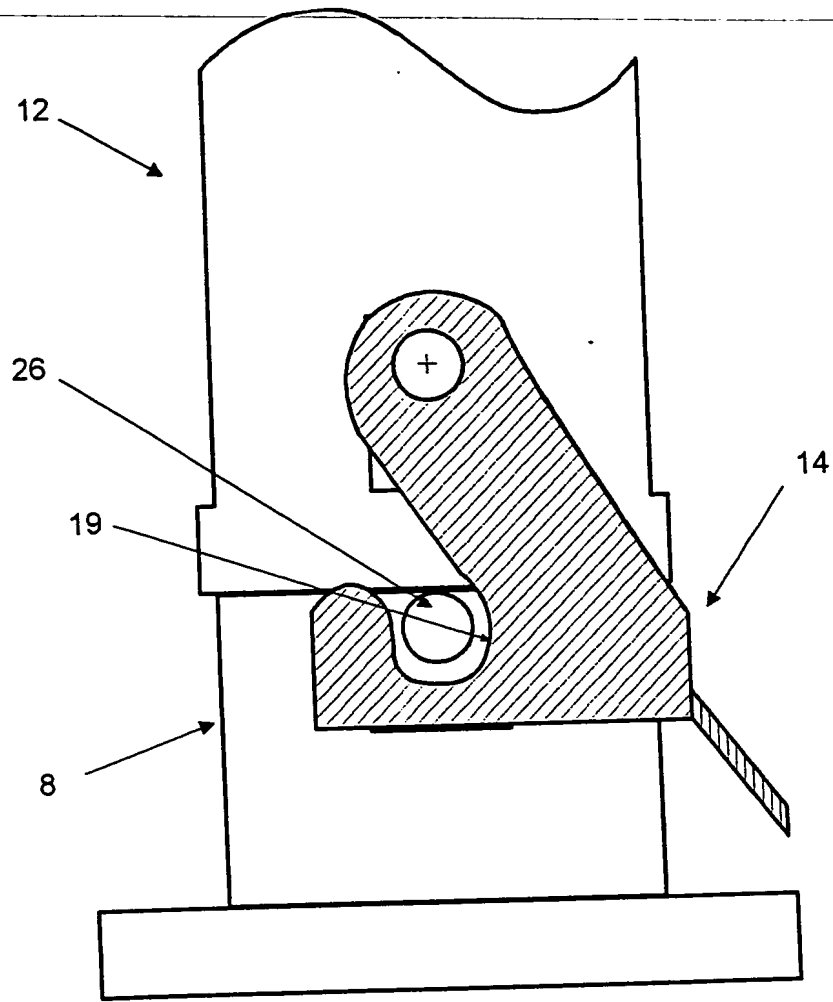


Fig. 7

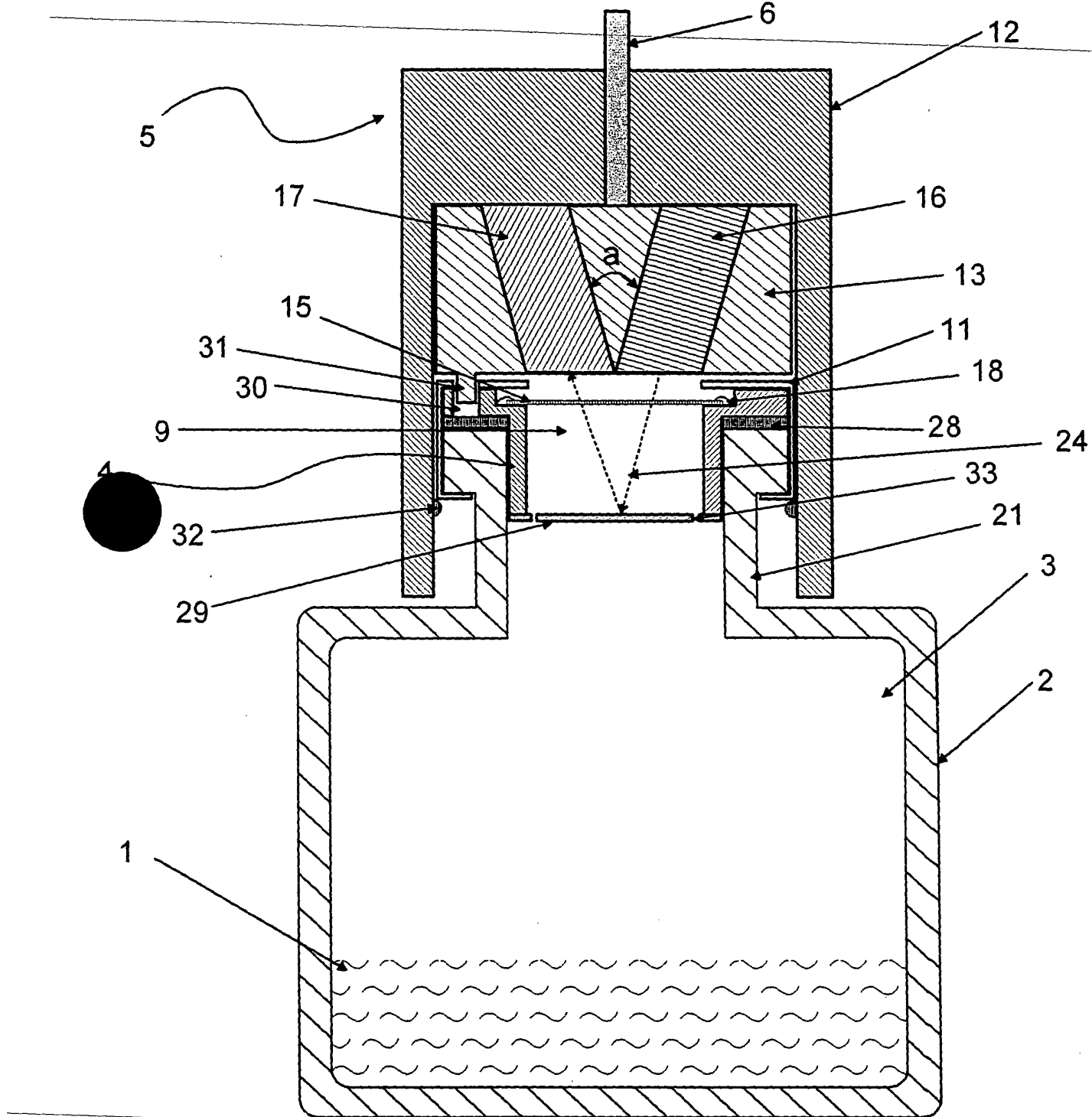


Fig. 8

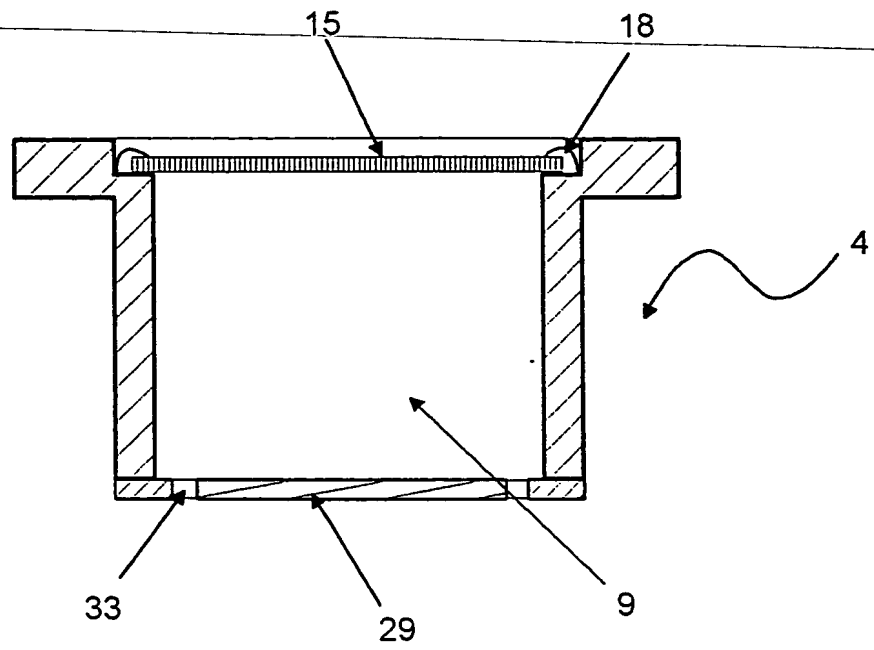


Fig. 9

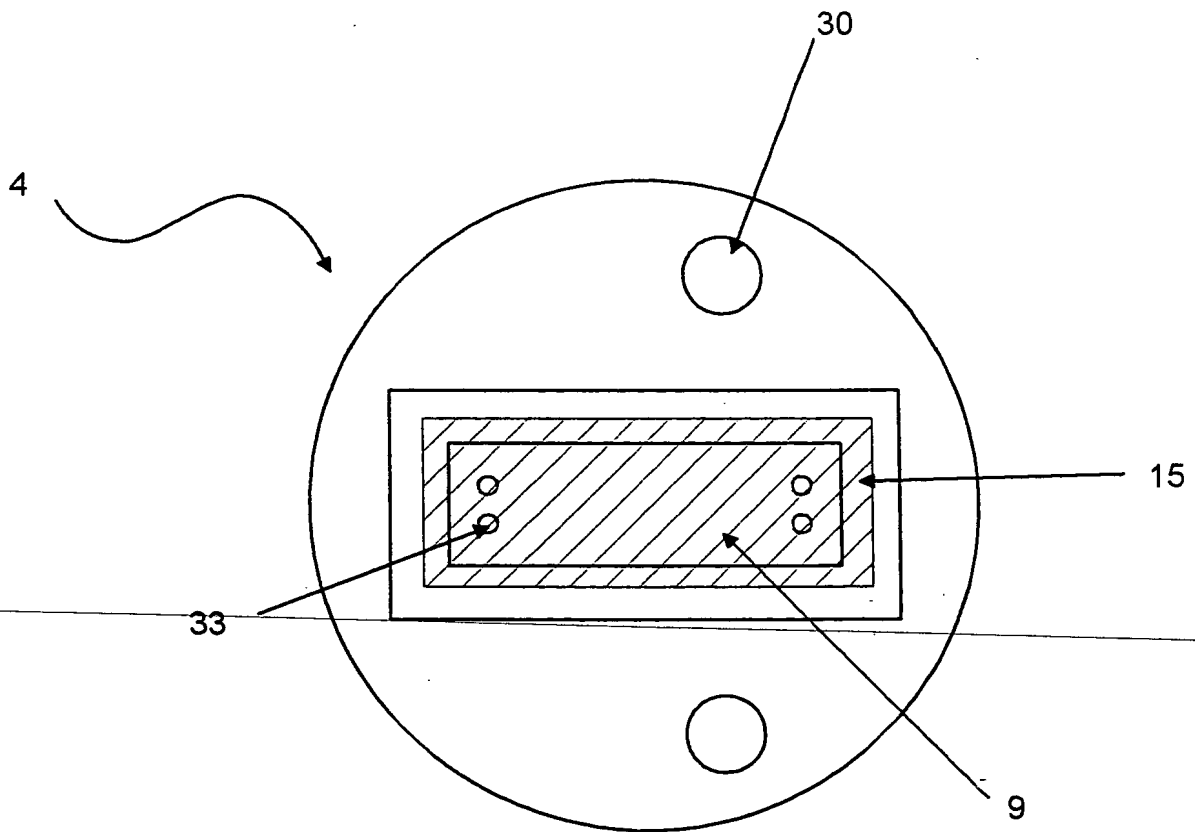


Fig. 10

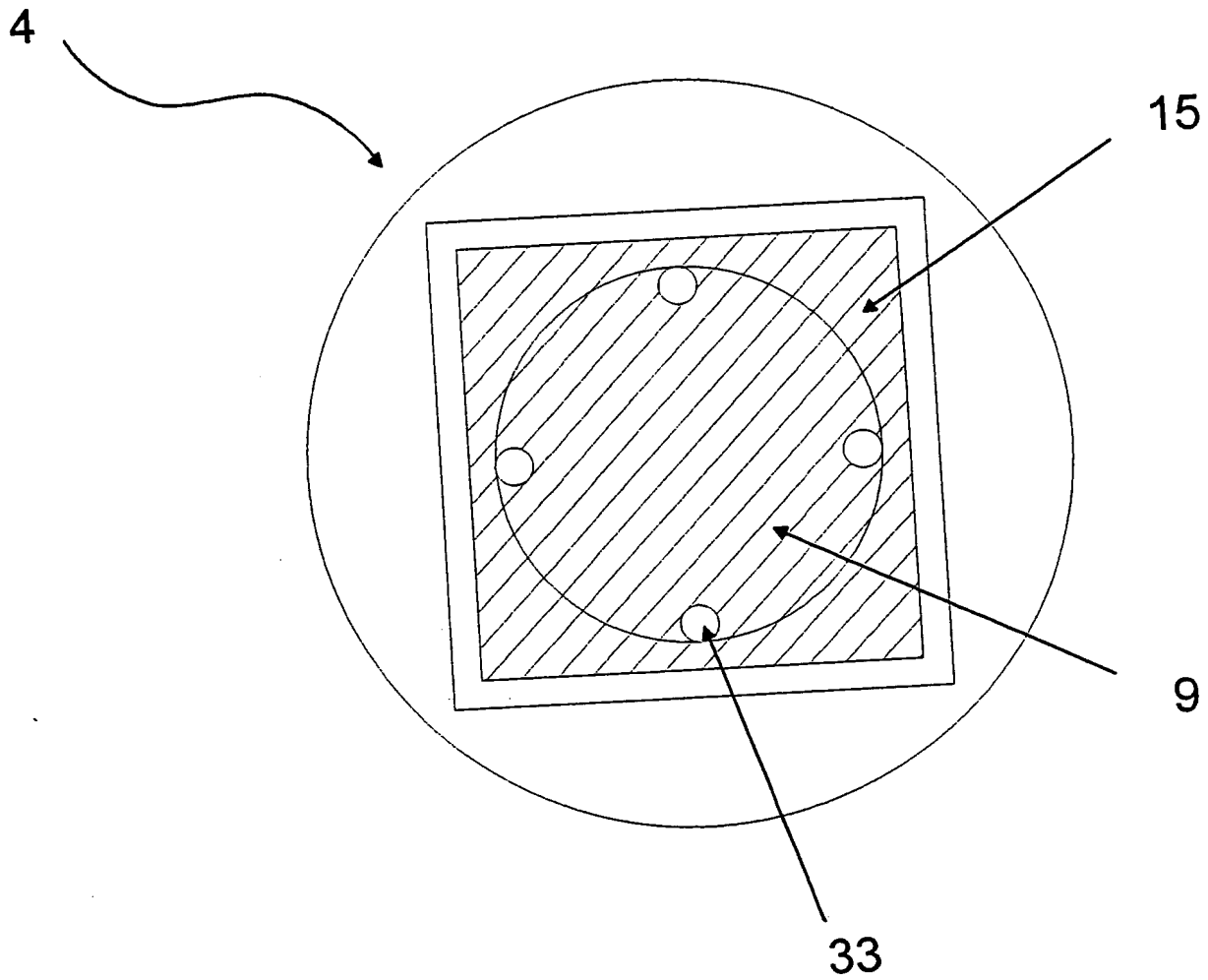


Fig. 11

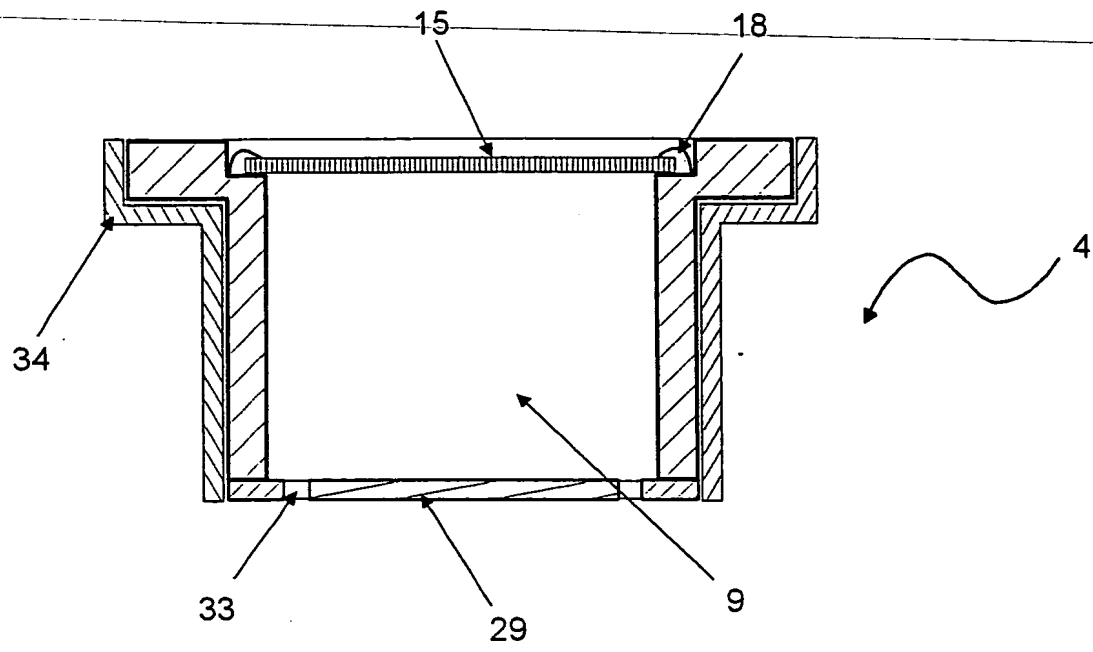


Fig. 12

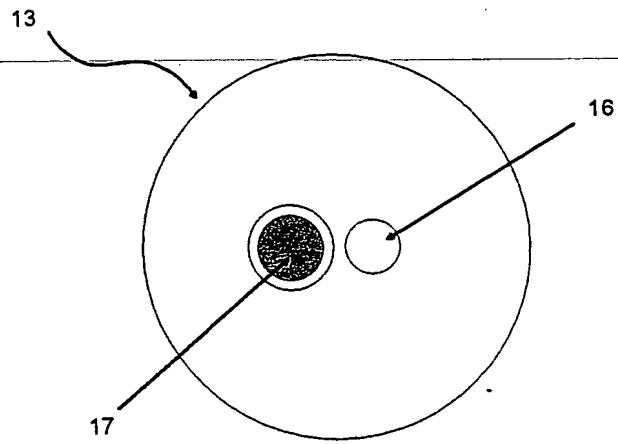


Fig. 13

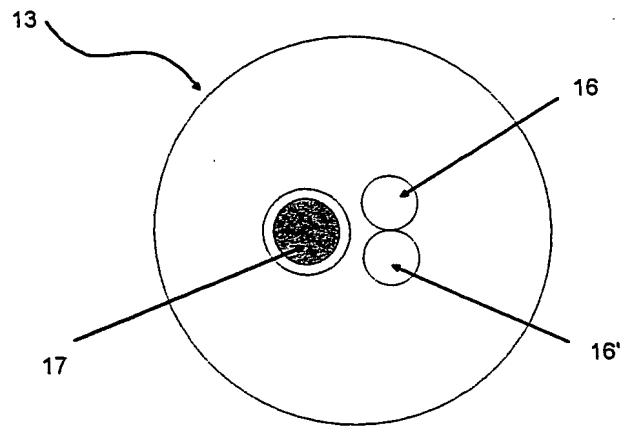


Fig. 14

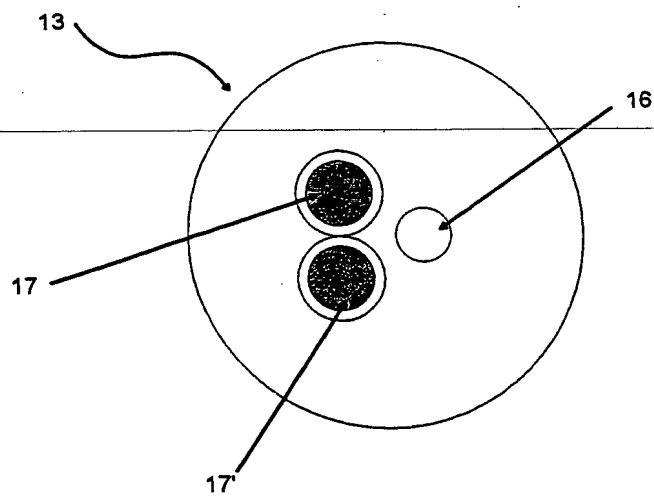


Fig. 15

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts ICB-0100WK	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 03254	<table border="1"> <tr> <td>Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000</td> <td>(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/1999</td> </tr> </table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/1999
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/1999		
Anmelder MUELLER, Holger et al.			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 8

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N21/03 C12M1/34 G01N33/497

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N C12M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	US 5 232 839 A (SULLIVAN NADINE M ET AL) 3. August 1993 (1993-08-03)	1,4
A	Spalte 5, Zeile 3 -Spalte 11, Zeile 15; Abbildungen	2,3,5-28
Y	WO 94 20013 A (SAHAGEN ARMEN N) 15. September 1994 (1994-09-15)	1,4
	Seite 14, Zeile 10 -Seite 22, Zeile 7; Abbildung 1	
A	EP 0 425 587 A (AVL MEDICAL INSTR AG) 8. Mai 1991 (1991-05-08)	1-28
	Seite 5, Zeile 49 -Seite 7, Zeile 24; Abbildungen 1-10	
A	US 4 889 992 A (HOBERMAN MAX) 26. Dezember 1989 (1989-12-26)	1,4
	Zusammenfassung; Abbildungen	
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bosma, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 905 229 A (BUECHS JOCHEN PROF DR ING) 31. März 1999 (1999-03-31) Seite 4, Zeile 19 -Seite 5, Zeile 44; Abbildungen ----	1,4
A	WO 97 08337 A (SAWHNEY ROHINI & HF ;UNIPATH LTD (GB)) 6. März 1997 (1997-03-06) Seite 8, Zeile 9 -Seite 9, Zeile 4; Abbildung 2 ----	1,4
A	US 4 188 126 A (BOISDE GILBERT ET AL) 12. Februar 1980 (1980-02-12) Zusammenfassung; Abbildung 1 ----	1,4
A	US 4 220 715 A (AHNELL JOSEPH E) 2. September 1980 (1980-09-02) Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1,4

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5232839	A	03-08-1993	EP 0592728 A AT 155532 T DE 69220949 D DE 69220949 T ES 2108084 T	20-04-1994 15-08-1997 21-08-1997 12-02-1998 16-12-1997
WO 9420013	A	15-09-1994	US 5510895 A US 5526112 A EP 0702524 A EP 0692948 A JP 8510829 T JP 8510830 T WO 9420014 A US 5581648 A	23-04-1996 11-06-1996 27-03-1996 24-01-1996 12-11-1996 12-11-1996 15-09-1994 03-12-1996
EP 0425587	A	08-05-1991	AT 391371 B AT 114789 A WO 9013663 A AT 106946 T DE 58907854 D JP 2694518 B JP 8205851 A JP 2628406 B JP 4500307 T US 5372936 A US 5217875 A US 5266486 A	25-09-1990 15-03-1990 15-11-1990 15-06-1994 14-07-1994 24-12-1997 13-08-1996 09-07-1997 23-01-1992 13-12-1994 08-06-1993 30-11-1993
US 4889992	A	26-12-1989	NONE	
EP 0905229	A	31-03-1999	NONE	
WO 9708337	A	06-03-1997	AU 6821996 A	19-03-1997
US 4188126	A	12-02-1980	FR 2390725 A BE 866943 A CH 623419 A DE 2820845 A GB 1593216 A JP 54033774 A NL 7805151 A SE 440402 B SE 7805404 A	08-12-1978 01-09-1978 29-05-1981 23-11-1978 15-07-1981 12-03-1979 15-11-1978 29-07-1985 14-11-1978
US 4220715	A	02-09-1980	NONE	

